

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-071628

(43)Date of publication of application : 18.03.1997

(51)Int.Cl.

C08G 18/48  
 C08G 18/50  
 C08J 9/02  
 C08J 9/14  
 // (C08G 18/48  
 C08G101:00 )  
 C08L 75:04

(21)Application number : 07-255663

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 06.09.1995

(72)Inventor : KUMAGAI YASUSHI

ECCHU MASAYUKI  
 YANAGI TATSURO

## (54) PRODUCTION OF RIGID POLYISOCYANURATE FOAM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject foam excellent in resin strength, low temperature curability, and environment retainability and useful for various kinds of heat-insulating materials, etc., without using a trichloromonofluoromethane foaming agent by reacting a specific polyol with a polyisocyanate in the presence of water as a foaming agent.

**SOLUTION:** A method for producing a rigid polyisocyanurate foam comprises reacting (A) a polyol component containing (A1) the ethylene oxide adduct of a bisphenol compound, (A2) the alkylene oxide adduct of toluene diamine and (A3) an aromatic ring-containing polyesterpolyol as essential components and having an average functional group number of 2-4 and an average OH value of 150-400 [e.g. the adduct product produced by adding 1-8 moles of ethylene oxide to a compound wherein the weight ratio of A1:A2:A3 is (15-30):(15-30):(20-40) and wherein the A1 is the bisphenol compound] with (B) a polyisocyanate in the presence of (C) a foaming agent comprising water.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3107997

[Date of registration] 08.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-71628

(43)公開日 平成9年(1997)3月18日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 18/48	N E A		C 08 G 18/48	N E A
18/50	N E E		18/50	N E E
C 08 J 9/02	C F F		C 08 J 9/02	C F F
9/14	C F F		9/14	C F F
// (C 08 G 18/48				

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-255663	(71)出願人 000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22)出願日	平成7年(1995)9月6日	(72)発明者 熊谷 康 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内 (72)発明者 越中 正之 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内 (72)発明者 柳 達郎 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造法

(57)【要約】

【課題】発泡剤として規制フロンであるトリクロロモノフルオロメタン(CFC-11)を使用せずに、樹脂強度が大きく、低温キュア性に優れた硬質ポリイソシアヌレートフォームを得る。

【解決手段】ポリオールとして、特定比率のビスフェノール類のエチレンオキサイド付加物、トルエンジアミンのアルキレンオキサイド付加物および芳香環含有ポリエステルポリオールを必須成分として含有するポリオールを用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオール（A）とポリイソシアネート（B）と水からなる発泡剤（C）とを反応させて硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造する方法において、ポリオール（A）として、ビスフェノール類のエチレンオキサイド付加物（a1）と、トルエンジアミンのアルキレンオキサイド付加物（a2）と、芳香環含有ポリエステルポリオール（a3）とを必須成分として含有し、かつ平均官能基数が2～4であり、平均水酸基価が150～400であるポリオールを用いることを特徴とする硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造法。

【請求項2】 （A）中の（a1）：（a2）：（a3）の重量比が、（15～30）：（15～30）：（20～40）である請求項1記載の製造法。

【請求項3】 （a1）が、ビスフェノール類にエチレンオキサイドが1～8モル付加したポリオールである請求項1または2記載の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造法に関する。さらに詳しくは、低温時のキュア一性に優れた硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、硬質ポリイソシアヌレートフォームは、発泡剤としてトリクロロモノフルオロメタン（CFC-11）を使用しているため、断熱性や耐熱性に優れ、冷蔵庫、冷凍庫、建築用などの断熱材として広く使用されている。しかしながら近年、地球のオゾン層保護のため、水素原子を含有しないハロゲン化炭化水素発泡剤などの規制が開始された。この規制対象にCFC-11が含まれており、硬質ポリイソシアヌレートフォームの発泡剤は、オゾン破壊係数の小さい水素元素含有ハロゲン化炭化水素（HFC-141bなど）や水に移行しつつある。ところが、これらの発泡剤は、従来のCFC-11より沸点が高いため、初期の発泡反応が起こりにくい。そのため、得られた硬質ポリイソシアヌレートフォームは面材からの吸熱により、キュア一性が悪くなるという問題がある。

【0003】CFC-11を発泡剤として用いる場合のポリイソシアヌレートフォームのキュア一性を改良する方法としては、エチレンジアミンのエチレンオキサイドとプロピレンオキサイド付加物に、高分子量のグリセリンのエチレンオキサイドとプロピレンオキサイド付加物を併用する方法（例えば特開昭58-76416号公報）が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の方法は前述のオゾン破壊係数の小さい発泡剤（水素原子含有ハロゲン化炭化水素や水）を用いた場合において

は、低温キュア一性の改良効果は十分でない。本発明の目的は、水素原子含有ハロゲン化炭化水素や水を発泡剤として硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造するにあたり、従来のCFC-11を使った場合と同様の低温キュア一性を持つ硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造法を提供することにある。

## 【0005】

【発明を解決するための手段】本発明者らは、水素原子含有ハロゲン化炭化水素や水を発泡剤として用いた場合でも、樹脂強度が大きく、かつ低温キュア一性に優れた硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造できる方法について銳意検討を重ねた結果、硬質ポリイソシアヌレートフォームの原料として、特定の構造を有するポリオールを使用することにより、上記の問題点を解決することを見出し、本発明に到達した。

【0006】すなわち本発明は、ポリオール（A）とポリイソシアネート（B）と水からなる発泡剤（C）とを反応させて硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造する方法において、ポリオール（A）として、ビスフェノール類のエチレンオキサイド付加物と、トルエンジアミンのアルキレンオキサイド付加物と、芳香環含有ポリエステルポリオールとを必須成分として含有し、かつ平均官能基数が2～4であり、平均水酸基価が150～400であるポリオールを用いることを特徴とする硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造法である。

【0007】本発明で用いられるポリオール（A）に含まれるビスフェノール類のエチレンオキサイド付加物（a1）を構成するビスフェノール類の具体例としては、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ジヒドロキシビフェニルおよび2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロブロバンが挙げられる。これらのうち好ましいものは、ビスフェノールAおよびビスフェノールFである。これらビスフェノール類に付加させるエチレンオキサイド（以下EOと略記）の付加モル数は通常1～8モル、好ましくは2～6モルである。

【0008】該（A）に含まれるトルエンジアミンのアルキレンオキサイド付加物（a2）を構成するトルエンジアミンの具体例としては、例えば2,4-トルエンジアミン、2,6-トルエンジアミン、2,3-トルエンジアミンおよび3,4-トルエンジアミンが挙げられる。これらのうち好ましいものは2,4-トルエンジアミン、2,6-トルエンジアミンおよびこれらの混合物である。これらトルエンジアミンに付加させるアルキレンオキサイドとしては、EO、プロピレンオキサイド（以下POと略記）、ブチレンオキサイド（以下BOと略記）およびこれらの2種以上の併用（ブロック及び／又はランダム付加）が挙げられる。これらのうち好ましいのは、EO、POおよびこれらの併用系である。該アルキレンオキサイドの付加モル数は、通常1～25モ

ル、好ましくは2～20モルである。

【0009】該(A)に含まれる芳香環含有ポリエステルポリオール(a3)としては、芳香族ポリカルボン酸とポリオールとからなる縮合ポリエステルポリオールが挙げられる。芳香族ポリカルボン酸としては、無水フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などが挙げられる。好ましくは無水フタル酸およびテレフタル酸である。ポリオールとしては、例えば2価のアルコール(エチレンジリコール、ジエチレンジリコール、プロピレンジリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキシレンジリコールなど)、3価のアルコール(グリセリン、トリメチロールプロパンなど)および4価以上のアルコール(ペントエリスリトール、メチルグリコリド、ジグリセリン、ソルビトール、ショ糖など)が挙げられる。これらのうち好ましいものは、エチレンジリコール、ジエチレンジリコール、1,4-ブタジオールおよびグリセリンである。該(a3)の具体例としては、ポリ(エチレン)テレフタレートジオール、ポリ(1,4-ブチレン)テレフタレートジオール、ポリ(ジオキシエチレン)テレフタレートジオールなどが挙げられる。これらのうち好ましいものはポリ(エチレン)テレフタレートジオールである。

【0010】本発明におけるポリオール(A)は、前記(a1)、(a2)および(a3)を必須成分として含有するものであり、該(A)中の(a1):(a2):(a3)の重量比は通常(15～30):(15～30):(20～40)、好ましくは(20～25):(20～25):(25～35)である。(a1)の比率が15未満では液流れ性が不十分となり、30を超えるとフォームの強度が低下して収縮し易くなり、40を超えると液流れ性が悪くなる。(a2)の比率が15未満ではフォームの強度が低下して収縮し易くなり、30を超えると液流れ性が悪くなる。

(a3)の比率が20未満では液流れ性が不十分となり、40重量%を超えるとフォームの強度が低下する。また、(A)100重量部中の(a1)と(a2)と(a3)の合計の含有量は通常50重量部以上、好ましくは60重量部以上である。この合計量が50重量部未満の場合は、低温キュア性が不十分となる。

【0011】(A)は、(a1)、(a2)および(a3)と共に必要に応じて通常の硬質ポリウレタンフォームに使用される公知のポリオール(a4)(例えば、多価アルコール、脂肪族アミンもしくはそれらのアルキレンオキサイド付加物、ポリエステルポリオール、ポリブタジエンポリオール、アクリルポリオール、エチレン性不飽和单量体の重合体で変性された重合体ポリオールなど)を含有することができる。

【0012】上記多価アルコールの具体例としては、エチレンジリコール、ジエチレンジリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペントエリスリトール、

メチルグリコリド、ジグリセリン、ソルビトール、ショ糖などが挙げられる。これらのうちで好ましいものは、ソルビトールおよびショ糖である。

【0013】上記脂肪族アミンの具体例としては、モノエタノールアミン、ジアタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ベンタメチレンヘキサミンなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、トリエタノールアミンおよびエチレンジアミンである。

【0014】これらの多価アルコールまたは脂肪族アミンに付加させるアルキレンオキサイドとしては、EO、PO、BOおよびこれらの2種以上の併用(ブロック及び/又はランダム付加)が挙げられる。これらのうち好ましいものは、PO、EOおよびこれらの併用系である。該アルキレンオキサイドの付加モル数は、通常0～15モル、好ましくは2～10モルである。

【0015】該(A)の平均官能基数は通常2～4、好ましくは2.3～3.5であり、水酸基価は通常150～400、好ましくは200～350である。平均官能基数が2未満ではフォームの強度が低下して収縮し易くなり、4を超えると液流れ性が悪くなる。また、水酸基価が150未満ではフォームの強度が低下して収縮し易くなり、400を超えると液流れ性が悪くなる。

【0016】本発明に使用されるポリイソシアネート(B)としては、従来から硬質ポリウレタンフォームに使用されているものが使用できる。このようなイソシアネートとしては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、これらの変性物(例えば、カルボジイミド変性、アロファネット変性、ウレア変性、ピューレット変性、イソシヌアレート変性、オキサゾリドン変性など)、イソシアネート基末端プレポリマーおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0017】芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、1,3-および1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-および2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、2,4'-および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート(粗製MDI)、1,5-ナフチレンジイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、 $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイ

ソシアネートなどが挙げられる。変性ポリイソシアネートの具体例としては、カルボジイミド変性MDI、ショ糖変性TDI、ひまし油変性MDIなどが挙げられる。これらのうちで好ましいものは、MDI、粗製MDI、ショ糖変性TDIおよびカルボジイミド変性MDIである。

【0018】本発明において、(A) からなるポリオール成分と(B) とを反応させて硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造する際のイソシアネート指数【ポリオール成分中の活性水素基1当量当りの(B) のイソシアネート基の当量数×100】は、通常130～1000、好ましくは150～500である。イソシアネート指数(以下、NCO指数と略記)が130未満では、得られるフォームの難燃性が十分でなく、1000を超えるとフォームが脆くなる。

【0019】本発明において発泡剤(C)としては通常水单独が使用されが、必要により水素原子含有ハロゲン化炭化水素発泡剤を併用することができる。ハロゲン化炭化水素発泡剤の具体例としては、HCFCタイプのもの(例えばHCFC-123、HCFC-141b、HCFC-22、HCFC-142b)；HFCタイプのもの(例えばHFC-134a、HFC-245fa、HFC-245ca、HFC-236ea)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、HCFC-141b、HFC-134a、HFC-245faおよびこれらの2種以上の混合物である。また、必要によりこれらの水素原子含有ハロゲン化炭化水素発泡剤に、さらに低沸点炭化水素を併用しても良い。低沸点炭化水素は、通常沸点が0～50℃の炭化水素であり、その具体例としてはプロパン、ブタン、ベンタン、シクロヘキサンおよびこれらの混合物が挙げられる。本発明の方法における水素原子含有ハロゲン化炭化水素系発泡剤の使用量は、ポリオール成分100重量部あたり、通常0～50重量部、好ましくは0～45重量部である。水の使用量はポリオール100重量部あたり、通常0～10重量部、好ましくは0.5～8重量部である。また低沸点炭化水素類の使用量はポリオール100重量部あたり、通常0～40重量部、好ましくは0～30重量部である。

【0020】本発明においては必要によりポリイソシアヌレート化反応に通常使用される触媒、例えばアミン系触媒(N,N,N,Nジメチルアミノエチル-s-トリアシン、1,8ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン7など)や金属触媒(オクチル酸カリ、酢酸カリ、ジブチルチニジラウレートなど)を使用することができる。さらに通常のポリウレタン反応に使用される触媒を併用することもできる。触媒の使用量は(A)の重量に対して、通常0.001～5重量%である。

【0021】更に必要により、整泡剤、着色剤(染料、顔料)、可塑剤、充填剤、難燃剤、老化防止剤、抗酸化剤などの公知の添加剤も使用することができる。

【0022】硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造法の一例を下記に示す。まず、ポリオール成分、発泡剤、整泡剤、触媒およびその他の添加剤を所定量混合する。次いでポリウレタン発泡機又は攪拌機を使用して、この混合物とポリイソシアネート成分とを急速混合する。得られた混合液を面材に散布し、硬化させることにより、硬質ポリイソシアヌレートフォームを得る。

【0023】本発明の方法で得られる硬質ポリイソシアヌレートフォームは強度が高くて断熱性が良く、特に低温時のキュア性に優れているため、冷蔵庫、冷凍庫、建築用などの断熱材のスプレー施工等に広く利用できる。

#### 【0024】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の「部」は重量部を示す。

#### 【0025】

##### 【実施例】

###### 実施例1

ビスフェノールF(1モル)にEO(6モル)を付加した水酸基価240のポリオール(a1-1)30部、トルエンジアミン(1モル)にEO(1.6.1モル)を付加後PO(4.3モル)を付加した水酸基価208のポリオール(a2-1)30部、無水フタル酸(3モル)とエチレングリコール(4モル)とを縮合して得た水酸基価162の芳香環含有ポリエステルポリオール(a3-1)40部(全ポリオールの平均官能基数2.4、平均水酸基価200)、「ファイロールPCF」(アクゾジャパン社製、難燃剤)15部、「シリコーンSH-193」(トーレシリコーン社製、整泡剤)3.0部、「ポリキャット-41」(サンアプロ社製、アミン触媒)2.0部、「ジブチルチニジラウレート」0.1部、水2.0部および「HCFC-141b」64部を予め配合して25℃に温度調節し、この中に25℃に温度調節した「ミリオネットMR-100」(日本ポリウレタン工業製、粗製MDI)235部(NCO指数=300)を加えてホモディスパー(特殊機械製攪拌機)3000rpmで3秒攪拌後、5℃に温度調節した50X50X2(mm、厚み)の鉄板を置いたベニヤ板の上に、散布した。10分後、ベニヤ板をはずし、硬質ポリイソシアヌレートフォームを得た。

#### 【0026】実施例2

ビスフェノールA(1モル)にEO(2モル)を付加した水酸基価355のポリオール(a1-2)20部、トルエンジアミン(1モル)にEO(6.5モル)を付加後PO(4.0モル)を付加した水酸基価350のポリオール(a2-2)20部、無水フタル酸(2モル)とエチレングリコール(3モル)とを縮合して得た水酸基価233の芳香環含有ポリエステルポリオール(a3-2)25部、エチレンジアミン(1モル)にEO(6.

1モル)とPO(6.2モル)を付加した水酸基価326のポリオール(a4-1)35部(全ポリオールの平均官能基数2.8、平均水酸基価313)、「ファイロールPCF」15部、「シリコーンSF-2936F」(トーレシリコーン社製、整泡剤)3.0部、「ポリキャット-42」(サンアプロ社製、アミン触媒)5.0部、水2.0部および「HCFC-141b」57部を予め配合して25℃に温度調節し、この中に25℃に温度調節した「ミリオネットMR-200」(日本ボリウレタン製、粗製MDI)210部(NCO指数=200)を加え、実施例1と同様の操作を行い、硬質ポリイソシアヌレートフォームを得た。

#### 【0027】実施例3

ビスフェノールA(1モル)にEO(4モル)を付加した水酸基価280のポリオール(a1-3)25部、(a2-1)25部、(a3-1)35部、エチレンジアミン(1モル)にPO(4.2モル)とEO(4.5モル)を付加した水酸基価450のポリオール(a4-2)15部(全ポリオールの平均官能基数2.6、水酸基価246)、「ファイロールPCF」5部、「シリコーンSH-193」3.0部、「ポリキャット-41」2.0部、「ジブチルチジラウレート」0.1部、水3.0部および「HCFC-141b」43部を予め配合して25℃に温度調節し、この中に25℃に温度調節した「ミリオネットMR-100」157部(NCO指数=150)を加え、実施例1と同様の操作を行い、硬質ポリイソシアヌレートフォームを得た。

#### 【0028】実施例4

ビスフェノールA(1モル)にEO(6モル)を付加した水酸基価228のポリオール(a1-4)25部、(a2-1)25部、無水フタル酸(6モル)とエチレングリコール(9モル)およびグリセリン(1モル)とを縮合して得た水酸基価328の芳香環含有ポリエステルポリオール(a3-3)25部、エチレンジアミン(1モル)にEO(5.0モル)とPO(4.8モル)を付加した水酸基価400のポリオール(a4-3)25部(全ポリオールの平均官能基数2.8、平均水酸基価291)、「ファイロールPCF」15部、「シリコーンSZ-1642」(日本ユニカー社製、整泡剤)3.0部、「ポリキャット-42」5.0部、水2.0部および「HCFC-141b」53部を予め配合して25℃に温度調節し、この中に25℃に温度調節した「ミリオネットMR-200」200部(NCO指数=200)を加え、実施例1と同様の操作を行い、硬質ポリイソシアヌレートフォームを得た。

#### 【0029】実施例5

(a1-3)20部、トルエンジアミン(1モル)にEO(14.2モル)を付加後PO(4.0モル)を付加した水酸基価230のポリオール(a2-3)30部、(a3-2)30部、ポリオール(a4-1)20部

(全ポリオールの平均官能基数2.7、平均水酸基価260)、「ファイロールPCF」5部、「シリコーンSF-2936F」3.0部、「ポリキャット-42」5.0部および水6.0部を予め配合して25℃に温度調節し、この中に25℃に温度調節した「ミリオネットMR-200」230部(NCO指数=150)を加え、実施例1と同様の操作を行い、硬質ポリイソシアヌレートフォームを得た。

#### 【0030】実施例6

(a1-4)35部、トルエンジアミン(1モル)にEO(9.0モル)を付加後PO(4.0モル)を付加した水酸基価300のポリオール(a2-4)35部、(a3-1)40部(全ポリオールの平均官能基数2.5、平均水酸基価250)、「ファイロールPCF」15部、「シリコーンSH-193」3.0部、「ポリキャット-42」5.0部および水6.0部を予め配合して25℃に温度調節し、この中に25℃に温度調節した「ミリオネットMR-100」301部(NCO指数=200)を加え、実施例1と同様の操作を行い、硬質ポリイソシアヌレートフォームを得た。

#### 【0031】比較例1

(a1-1)40部、(a2-1)25部、(a3-1)35部(全ポリオールの平均官能基数2.3、平均水酸基価205)、「ファイロールPCF」15部、「シリコーンSH-193」3.0部、「ポリキャット-41」2.0部、「ジブチルチジラウレート」0.1部、水2.0部および「HCFC-141b」65部を予め配合して25℃に温度調節し、この中に25℃に温度調節した「ミリオネットMR-100」239部(NCO指数=300)を加え、実施例1と同様の操作を行い、硬質ポリイソシアヌレートフォームを得た。

#### 【0032】比較例2

(a1-1)25部、(a2-1)40部、(a3-1)35部(全ポリオールの平均官能基数2.5、平均水酸基価200)、「ファイロールPCF」15部、「シリコーンSH-193」3.0部、「ポリキャット-41」2.0部、「ジブチルチジラウレート」0.1部、水2.0部および「HCFC-141b」64部を予め配合して25℃に温度調節し、この中に25℃に温度調節した「ミリオネットMR-100」235部(NCO指数=300)を加え、実施例1と同様の操作を行い、硬質ポリイソシアヌレートフォームを得た。

#### 【0033】比較例3

(a1-1)25部、(a2-1)25部、(a3-1)50部(全ポリオールの平均官能基数2.3、平均水酸基価194)、「ファイロールPCF」15部、「シリコーンSH-193」3.0部、「ポリキャット-41」2.0部、「ジブチルチジラウレート」0.1部、水2.0部および「HCFC-141b」63部を予め配合して25℃に温度調節し、この中に25℃に

温度調節した「ミリオネートMR-100」231部（NCO指数=300）を加え、実施例1と同様の操作を行い、硬質ポリイソシアヌレートフォームを得た。

【0034】比較例4

グリセリン（1モル）にエチレンオキサイド（52モル）とプロピレンオキサイド（17モル）を付加したポリオール（a4-5）30部、エチレンジアミン（1モル）にエチレンオキサイド（5モル）とプロピレンオキサイド（3.8モル）を付加したポリオール（a4-6）70部（ポリオールの平均官能基数3.9、平均水酸基価330）、「ファイロールP C F」15部、「シリコーンSH-193」3.0部、「ポリキャット-41」2.0部、「ジブチルチニジラウレート」0.1部、水2.0部および「H C F C - 141 b」81部を予め配合して25℃に温度調節し、この中に25℃に温

度調節した「ミリオネートMR-100」329部（NCO指数=300）を加え、実施例1と同様の操作を行い、硬質イソシアヌレートフォームを得た。

【0035】低温時のキュア性は、以下の方法により評価した。5℃に温度調節したベニヤ板の上に置いた鉄板（50mm×50mm）上に30mm厚みに発泡させたフォームを切り出し、J I S A - 9526の方法に従って接着強度（単位Kg/cm<sup>2</sup>）を測定し、比較した。フォーム密度（単位はKg/m<sup>3</sup>）は、コア部を50×50×20（mm、厚み）直方体に切り出して求めた。実施例1～6で得られたフォームを評価した結果をそれぞれ表1に、比較例1～4で得られたフォームを評価した結果をそれぞれ表2に示す。

【0036】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6
接着強度	1.6	1.7	1.8	1.8	1.6	1.5
フォーム密度	33	31	32	30	32	31

【0037】

【表2】

比較例	1	2	3	4
接着強度	1.2	1.0	1.2	1.1
フォーム密度	34	35	33	34

【0038】表1および表2から明らかなように、実施例1～6の接着強度は、比較例1～4の接着強度と比較して明らかに大きい。

【0039】

【発明の効果】本発明の硬質ポリイソシアヌレートフォーム製造法を用いることにより、水素原子含有ハロゲン化炭化水素や水を発泡剤として使用しても、従来のCFC-11を使った場合と同等の接着強度を実現することができる。上記効果を奏すことから、本発明の方法により得られるポリイソシアヌレートフォームは冷蔵庫、冷凍庫、建築材用等の断熱材として極めて有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 G 101:00)

C 0 8 L 75:04